

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182671

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>H 0 1 M 4/88  
8/02

識別記号

C  
E 9062-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-623

(22)出願日 平成4年(1992)1月7日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

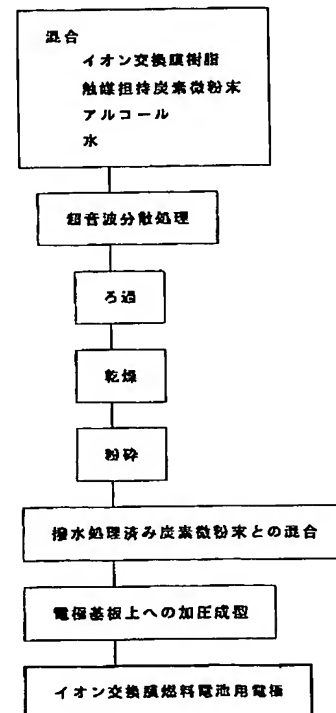
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 イオン交換膜燃料電池用電極の製造方法

(57)【要約】

【目的】 イオン交換膜燃料電池に使用される電極において、電極内部へのイオン交換膜樹脂の付与を十分に行うことによって、三相界面を増大させ、より高い性能を発揮するイオン交換膜燃料電池を実現するための電極の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 低級飽和一価アルコールの水溶液に、イオン交換膜樹脂と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加してイオン交換膜樹脂と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉碎する工程から得られたこの電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末とを混合し、これを導伝性電極基板上に加圧成型する製法を用いることにより、高い放電性能を発揮するイオン交換膜燃料電池が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】低級飽和一価アルコールの水溶液に、イオン交換膜樹脂と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加してイオン交換膜樹脂と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉碎する工程とから得られた炭素微粉末にイオン交換膜樹脂を付与した電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水处理した炭素粉末とを混合し、これを導電性電極基板上に加圧成型したことを特徴とするイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項2】上記イオン交換膜樹脂の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30%である請求項1記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項3】上記イオン交換膜樹脂として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルの共重合体からなる高分子電解質を用いたことを特徴とする請求項1記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項4】上記低級飽和一価アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項1記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項5】低級飽和一価アルコールの水溶液に、イオン交換膜樹脂と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末とを添加して、イオン交換膜樹脂と炭素微粉末触媒と撥水处理炭素微粉末との分散液を形成する工程と、この分散液を多孔質導電性電極基板上に電極基板の下方から吸引した状態で、塗布する工程から得られた電極を加圧成型したことを特徴とするイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項6】上記イオン交換膜樹脂の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30%である請求項5記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項7】上記イオン交換膜樹脂として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルの共重合体からなる高分子電解質を用いたことを特徴とする請求項5記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項8】上記低級飽和一価アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項5記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項9】貴金属触媒を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末とを混合し、この混合粉末を多孔質導電性電極基板上に加圧成型した電極成型体上に、低級飽和一価アルコールの水溶液にイオン交換膜

樹脂を加えた分散液を、電極基板の下方から吸引した状態で、塗布したことを特徴とするイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項10】上記イオン交換膜樹脂の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30%である請求項9記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】上記イオン交換膜樹脂として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子電解質を用いたことを特徴とする請求項9記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

【請求項12】上記低級飽和一価アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項9記載のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料として純水素、またはメタノール及び化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、特にイオン交換膜燃料電池用の電極の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】イオン交換膜燃料電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つは、イオン交換膜と電極の界面近傍において、反応ガスの供給路となる細孔とプロトン導電体であるイオン交換樹脂と電子伝導体である電極材料とが形成する三相界面の広さである。そこで、従来、この三相界面を増大させるために、電極材料とイオン交換膜樹脂を混合させた層を、膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭62-61118、特公昭62-61119では、イオン交換膜樹脂の溶液と触媒化合物の混合物をイオン交換膜上に塗着し、電極材料とホットプレス後、触媒化合物を還元する方法、もしくは還元後、塗着し、ホットプレスを行う方法を用いていた。また、特公平2-48632では、多孔質電極を成型後、電極上にイオン交換膜樹脂の溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法を用いていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の方法では、イオン交換膜及び電極基板上に塗着したイオン交換膜樹脂の溶液が電極内部への浸透が不十分な状態で、乾燥させるために電極とイオン交換膜の十分な接合がなされず、広い三相界面が得られないという欠点を有していた。

【0004】本発明は上記従来の課題を解決するもので電極内部へのイオン交換膜樹脂の付与を十分に行うこと

によって、三相界面を増大させ、より高い性能を発揮するイオン交換膜燃料電池を実現するための電極の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明のイオン交換膜燃料電池用電極は、低級飽和一価アルコールの水溶液に、イオン交換膜樹脂と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加してイオン交換膜樹脂と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、このイオン交換膜樹脂と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉碎する工程とから得られた炭素微粉末にイオン交換膜樹脂を付与した電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末とを混合し、これを導伝性電極基板上に加圧成型する製法を用いた。また、本発明のイオン交換膜燃料電池用電極は、低級飽和一価アルコールの水溶液に、イオン交換膜樹脂と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末とを添加して、イオン交換膜樹脂と炭素微粉末触媒と撥水处理炭素微粉末との分散液を形成する工程と、このイオン交換膜樹脂と炭素微粉末触媒と撥水处理炭素微粉末との分散液を多孔質導電性電極基板上に、電極基板の下方から吸引した状態で、塗布する工程から得られた電極を、加圧成型する製法を用いた。さらに、本発明のイオン交換膜燃料電池用電極は、貴金属触媒を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末とを混合し、この混合粉末を多孔質導電性電極基板上に加圧成型した電極成型体上に、低級飽和一価アルコールの水溶液にイオン交換膜樹脂を加えた分散液を、電極基板の下方から吸引した状態で、塗布する製法を用いた。

#### 【0006】

【作用】この製造方法によって、電極の触媒層内部の深部にイオン交換膜樹脂を分散させることが可能になった。この触媒層構成によって、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる撥水处理炭素微粉末の形成するガスチャネルと、イオン交換膜樹脂が形成するプロトン導電チャネルと、炭素微粉末材料の形成する電子伝導チャネルの3つの相が、同じ触媒層内部の極近傍に形成される。

【0007】そこで、水素極では、

#### 【0008】

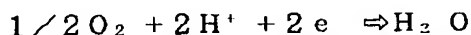
##### 【化1】



【0009】の反応において、また、酸素極では、

#### 【0010】

##### 【化2】



【0011】の反応において、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズかつ広範囲に行われるようになり、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮するイオン交換膜燃料電池を実

現することが可能となる。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0013】（実施例1）図1は、本発明の実施例1のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法の工程を示すものである。まず、イオン交換膜樹脂として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜樹脂粉末の5重量%溶液を用い、このイオン交換膜樹脂溶液1ml当り、イソプロピルアルコール4ml及び水250mlと混合する。これを超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理した。つぎに、この分散液に触媒を10～25重量%担持させた炭素微粉末を添加した。ここではイオン交換樹脂の添加量が貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30%となるようにした。ついで超音波ホモジナイザーを用いて約10分間分散処理した。この分散液をろ過し、110℃で乾燥し、溶媒を除去した後粉碎し、イオン交換膜樹脂付きの触媒担持炭素微粉末を作成した。このイオン交換膜樹脂付きの触媒担持炭素微粉末を、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）を25～70重量%添加することによって撥水处理した炭素微粉末と混合した。この触媒層用の混合粉末を、PTFEを重量比で50～70%添加した炭素微粉末からなる導伝性シートである電極基板上に、または、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体からなるフッ素樹脂を重量比で20～40%添加した多孔質炭素焼成板である電極基板上に、散布し、このフッ素樹脂を結着材として予備成型した。この成型体を340～380℃の温度、5～20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより、本発明の実施例1のイオン交換膜燃料電池用電極を作製した。

【0014】（実施例2）図2は、本発明の実施例2のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法の工程を示すものである。まず、イオン交換膜樹脂として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜樹脂粉末の5重量%溶液を用い、このイオン交換膜樹脂溶液1g当り、イソプロピルアルコール10mlと、水10mlと、所定量の触媒を10～25重量%担持させた炭素微粉末と、PTFEを25～70重量%添加することによって撥水处理した炭素微粉末とを混合し、超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理した。この分散液を、PTFEを重量比で50～70%添加した炭素微粉末からなる導伝性シートである電極基板上に、または、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体からなるフッ素樹脂を重量比で20～40%添加した多孔質炭素焼成板である電極基板上に、電極基板の下方からポンプによって吸引した状態で、塗布した。この分散液の溶媒を、分散液が流れ落ちない程度まで吸引した後、真空乾燥機を用いて、

70℃で真空加熱しアルコールおよび水を除去した。この電極を340～380℃の温度、5～20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより、本発明の実施例2のイオン交換膜燃料電池用電極を作製した。

【0015】(実施例3) 図3は、本発明の実施例3のイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法の工程を示すものである。まず、触媒を10～25重量%担持させた炭素微粉末を、PTFEを25～70重量%添加することによって撥水处理した炭素微粉末と混合した。この触媒層用の混合粉末を、PTFEを重量比で50～70%添加した炭素微粉末からなる導電性シートである電極基板上に、または、4フッ化エチレンと6フッ化プロピレンとの共重合体からなるフッ素樹脂を重量比で20～40%添加した多孔質炭素焼成板である電極基板上に、散布し、このフッ素樹脂を結着材として予備成型した。この成型体を340～380℃の温度、5～20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスし、ガス拡散電極を作成した。また、イオン交換膜樹脂として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜樹脂粉末の5重量%溶液を用い、このイオン交換膜樹脂溶液1g当り、7mlのイソプロピルアルコールに分散した。前記ガス拡散電極上に、このイオン交換膜樹脂溶液の分散液を、電極基板の下方からポンプによって吸引した状態で、塗布した。この分散液の溶媒を、分散液が流れ落ちない程度まで吸引した後、真空乾燥機を用いて、70℃で真空加熱しアルコールおよび水を除去し、本発明の実施例3のイオン交換膜燃料電池用電極を作製した。

【0016】(比較例) 図4は、従来の技術によるイオン交換膜燃料電池用電極の製造方法の一例を示すものである。実施例3のガス拡散電極上にイオン交換膜樹脂溶液の分散液を塗布する工程において、電極基板の下方からのポンプによる吸引をしない状態で、塗布した他は、本発明の実施例3と全く同じ工程で、電極を作製した。

【0017】以上の本発明の実施例及び比較例の電極と、イオン交換膜とを120～150℃の温度、20～60kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスし、負極とイオン交換膜と正極との接合を行った。この接合体を用いて、図5に示したイオン交換膜燃料電池の単セルを作成した。図5中、10はイオン交換膜を示し、本実施例では米国デュポン社製のNafion117膜を用いた。11及び12は、それぞれ負極及び正極を示した。負極側に、90℃の温度で加湿した水素ガスを、また、正極側に、80℃の温度で加湿した酸素ガスをそれぞれ供給して、放電試験を行った。

【0018】図6に、本発明の実施例1、2、3及び比較例の製造方法による電極を用いたイオン交換膜燃料電池の電圧-電流特性をそれぞれ示した。本発明の実施例1、2及び3の燃料電池は、電流密度200mA/cm<sup>2</sup>において、それぞれ電池電圧0.65V、0.67V、

0.64Vを示した。一方、比較例の燃料電池は、電流密度200mA/cm<sup>2</sup>において、電池電圧0.53Vを示した。

【0019】図7に、本発明の実施例2の製造方法による電極を用いたイオン交換膜燃料電池のイオン交換膜樹脂添加量と電流密度200mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧の関係を示した。その結果、イオン交換膜樹脂の触媒担持炭素微粉末に対する添加量が約10～30%の範囲で、極大値を示した。

10 【0020】この原因は明確ではないが、イオン交換膜樹脂自体は電子伝導性は、ほとんどないものであり、イオン交換膜樹脂の添加量が30%以上になると、電極全体の電気抵抗が高くなり、特性が劣化し、イオン交換膜樹脂の添加量が10%以下の場合、放電性能を左右する三相界面の広さ即ち反応面積が狭く限られてきたためと考えられる。

【0021】また実施例1、3の製造方法においても、上記実施例2の場合と同様に、イオン交換膜樹脂の触媒担持炭素微粉末に対する添加量が約10～30%の範囲で極大値を示した。

20 【0022】以上のように、本発明の製造方法による電極を用いて燃料電池を構成することによって、より高い放電性能を発揮するイオン交換膜燃料電池を実現することが可能となった。

【0023】なお、実施例ではイオン交換膜樹脂として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子電解質の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜樹脂粉末の5重量%溶液を用いたが、プロトン交換基をもつ他の高分子電解質を用いても同様の結果が得られる。例えば、スチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子電解質を用いてもよい。

【0024】また、イオン交換膜樹脂の分散媒である、低級飽和一価アルコールの代表例としてイソプロピルアルコールを用いたが、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数4以下の水溶性のアルコールならば、どのアルコールを用いても同様の結果が得られる。

40 【0025】さらに、本実施例では、イオン交換膜燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、また、酸化剤として空気を用いた燃料電池を適用することも可能である。

【0026】

【発明の効果】以上のように本発明は、電極内部へのイオン交換膜樹脂の付与を十分に行うことによって、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる撥水处理炭素微粉末の形成するガスチャネルと、イオン交換膜樹脂が形成するプロトン導電チャネルと、

炭素微粉末材料の形成する電子伝導チャネルの3つの相が、同じ触媒層内部の極近傍に形成され、三層界面を増大させ、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズかつ広範囲に行われるようになり、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮するイオン交換膜燃料電池を実現することが可能となる。

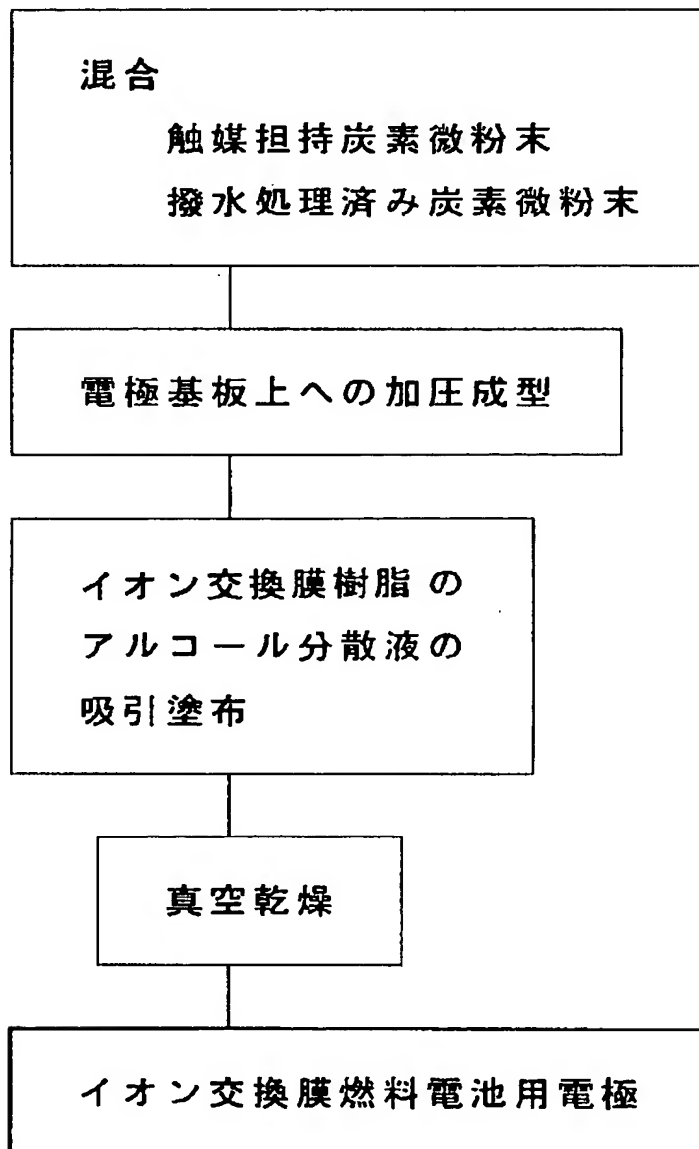
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1におけるイオン交換膜燃料電池用電極の製造工程を示す図

【図2】本発明の実施例2におけるイオン交換膜燃料電池用電極の製造工程を示す図

【図3】本発明の実施例3におけるイオン交換膜燃料電\*

【図3】



\* 池用電極の製造工程を示す図

【図4】比較例におけるイオン交換膜燃料電池用電極の製造工程を示す図

【図5】本発明の実施例におけるイオン交換膜燃料電池の単電池の模式断面図

【図6】イオン交換膜燃料電池の電圧—電流特性を示す図

【図7】イオン交換膜樹脂の添加量と電池電圧の関係を示す図

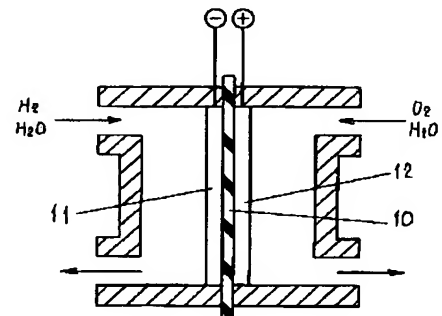
10 【符号の説明】

10 イオン交換膜

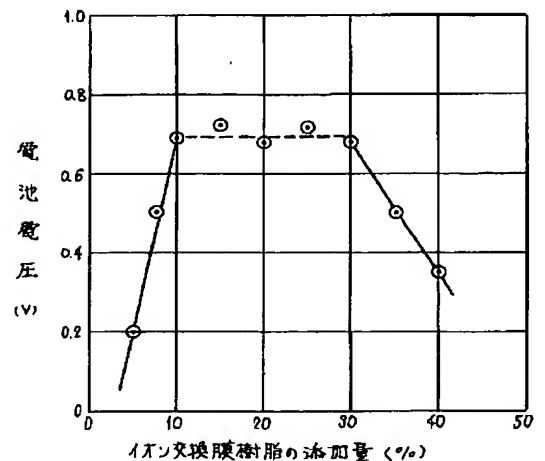
11 負極

12 正極

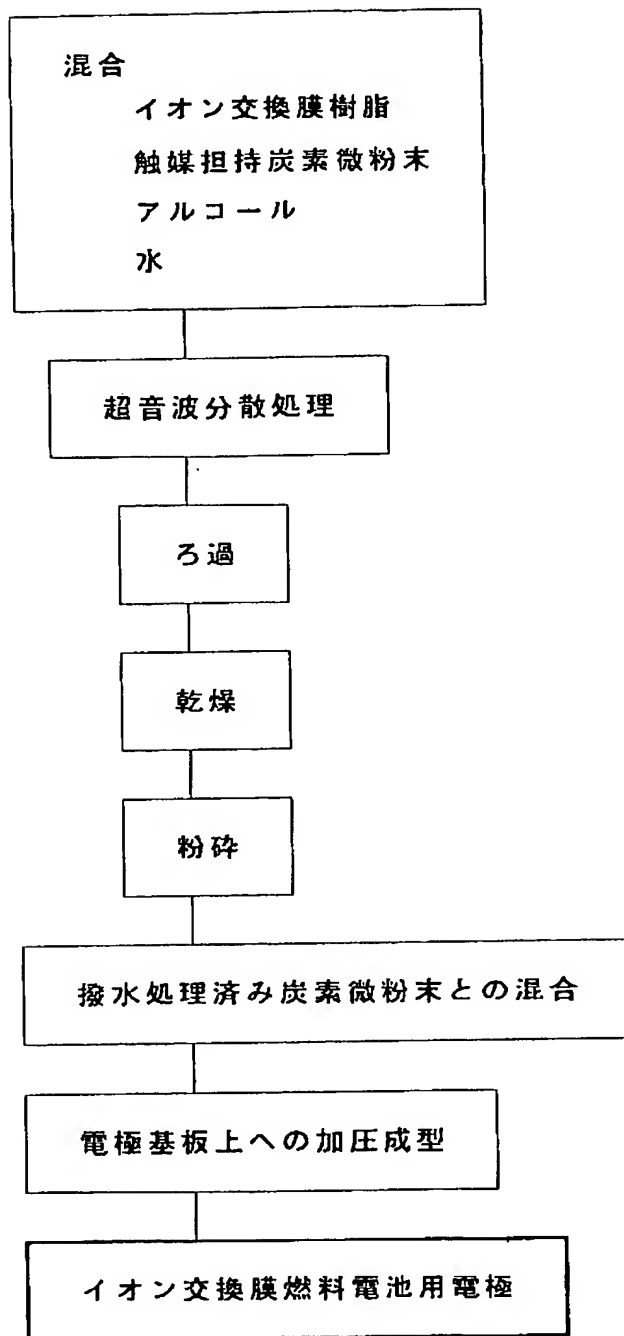
【図5】



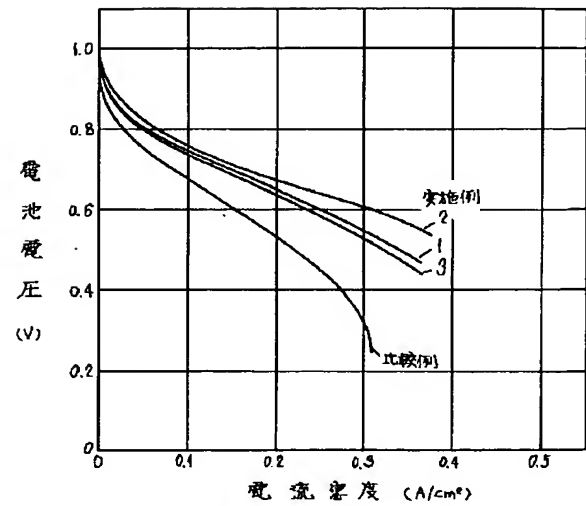
【図7】



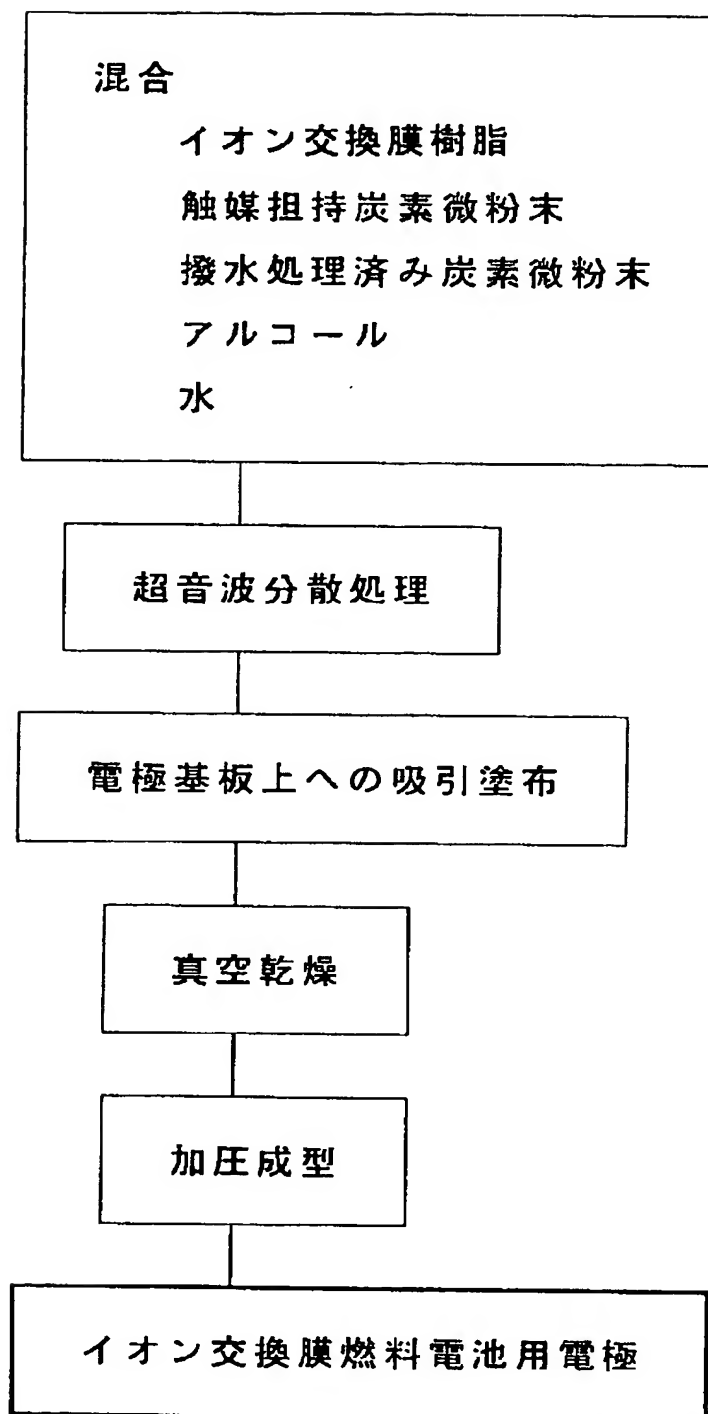
【図1】



【図6】



【図2】



【図4】

